

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10256 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 77/46**,
A61K 7/48, D06M 15/647

(DE). **FIRSTENBERG, Don** [DE/DE]; c/o GE Bayer
Silicones GmbH & Co. KG, Falkenberg 1, 40699 Erkrath
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08698

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 524.8 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Falkenberg 1, 40699 Erkrath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGE, Horst**
[DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). **WAG-
NER, Roland** [DE/DE]; Gisbertstrasse 47, 51061 Köln
(DE). **WITOSSEK, Anita** [DE/DE]; Im Ohrenbusch 3,
40764 Langenfeld (DE). **STACHULLA, Karl-Heinz**
[DE/DE]; Reuschenberger Strasse 45, 51379 Leverkusen
(DE). **TEUBER, Siegfried** [DE/DE]; Luisenstrasse 36,
47799 Krefeld (DE). **KROPFGANS, Martin** [DE/DE];
Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE). **SOCKEL,
Karl-Heinz** [—/DE]; Elisenstrasse 13, 51373 Leverkusen

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/10256 A1

(54) Title: MONO- OR POLY-QUATERNARY POLYSILOXANES

(54) Bezeichnung: EIN- ODER MEHRFACHQUARTÄRE POLYSILOXANE

(57) Abstract: The invention relates to mono- or poly-quaternary polysiloxane derivatives, in which two siloxane units are linked to each other by means of amino or ammonium units. The invention further relates to a method of the production thereof and the use thereof for the modification of surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxanderivate, in denen zwei Siloxaneinheiten über Amino- oder Ammoniumeinheiten miteinander verbunden sind sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Modifizierung von Oberflächen.

5

10

15

Ein oder mehrfachquartäre Polysiloxane

Die Erfindung betrifft ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxanen deren Herstellung und Verwendung als Oberflächenausstattungs-komponente.

20 EP-A-0 441 530 offenbart textile Weichmacher aus Polysiloxane, die die tertiären Aminogruppen in Seitenketten enthalten. Es ist ebenfalls die Reaktion von α,ω -epoxymodifizierten Siloxanen mit Piperazin beschrieben worden, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Piperazinsmenge zu oligomeren bis polymeren Strukturen mit tertiären Aminofunktionen in der Hauptkette führt, wie in der US 4 847 154 offenbart.

25

Die zusätzliche Einführung von Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten als hydrophilerer Komponente führt zu einer Verbesserung des Effekts. Hierzu ist einerseits vorgeschlagen worden, in Seitenketten Alkylenoxideinheiten und tertiäre Aminogruppen zu positionieren, die über Esterstrukturen mit der Siloxanhauptkette verbunden sind, wie in der US 5 591 880 und US 5 650 529 beschrieben. Der Nachteil des Konzept ist die komplizierte Veresterung in Gegenwart tertiärer Aminogruppen. Alternativ hierzu ist bekannt, α,ω -epoxymodifizierte Siloxane mit sekundäre Aminofunktionen aufweisenden Polyalkylenoxiden zur Reaktion zu bringen, wie in der US 5 981 681 beschrieben.

35

Verzweigte alkylenoxidmodifizierte quarternäre Polysiloxane werden aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen mittels Kondensation synthetisiert. US 5 602 224 offenbart quarternäre Ammoniumstrukturen, in denen über das Silan

eingetragen werden, worin das quaternäre Stickstoffatom durch Alkylenoxidentheiten substituiert ist.

Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls in der US 5 098 979 beschrieben worden. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Hieran schließt sich eine Quaternierung mit tertiären Aminen an. Nachteilig an dieser Strategie ist der notwendige Umgang mit Epichlorhydrin und die relativ geringe Reaktivität der Chlorhydrin-Gruppierung während der Quaternierung.

10

Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die Carbonylaktivierung kann die abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden, wie in der US 5 153 294 und der US 5 166 297 offenbart.

15

Die nach dem Prioritätstag dieser Anmeldung veröffentlichten WO 01/41719 und WO 01/41720 beschreiben quartäre Polysiloxanverbindungen zur Verwendung in kosmetischen Zusammensetzungen.

20

α,ω -Diquaternäre Polysiloxane werden in US 4 891 166 beschrieben. Die Synthese erfolgt durch Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren.

25

US 4 833 225 offenbart lineare polyquaternäre Polysiloxane, die durch Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren dargestellt werden. Alternativ können α,ω -halogenalkylmodifizierte Siloxane mit di-tertiären Aminen in polymere Polyquats überführt werden, wie in der US 4 587 321 beschrieben.

30

Die Substanzen gemäß der US 4 891 166, US 4 833 225 und der US 4 587 321 besitzen eine ausgeprägte Tendenz, auf Festkörperoberflächen aufzuziehen. Bei den vorstehend beschriebenen Verbindungen handelt es sich dem Wesen nach entweder um α,ω -difunktionelle Polysiloxane, entsprechende kettenförmige $(AB)_n$ Copolymere, kammartig funktionalisierte Siloxane oder aber Produkte mit einem Anteil an Verzweigungsstellen in der Siloxankette.

35

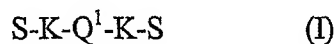
In der DE-OS 43 18 536, DE-OS 44 37 886 und den Veröffentlichungen von R.Wagner, L.Richter, B.Weiland, J.Reiners, J.Weißmüller, Appl. Organomet. Chem. 10(1996), 437 sowie R.Wagner, L.Richter, Y.Wu, J.Weißmüller, A.Kleewein,

E.Hengge, Appl. Organomet. Chem. 12(1998), 265 werden saccharidmodifizierte Siloxanderivate beschrieben, die über zwei voneinander unabhängig bewegliche siliciumhaltige Einheiten verfügen. Hinsichtlich der Eignung als textile Weichmacher oder für die Ausrüstung anderer Oberflächen sind keine Angaben gemacht worden. Es wird weiterhin als nachteilig empfunden, daß der Schritt der Saccharidaddition in den synthetische Prozeß eingeschlossen werden muß.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung gewesen, Strukturen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

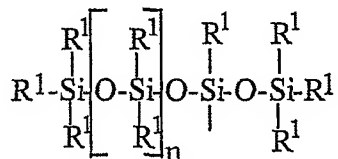
Die Aufgabe wird durch Verbindungen gelöst, die sich aus zwei unabhängig voneinander beweglichen Siloxaneinheiten und einem verbindenden Amin- oder Ammoniumelement zusammengesetzt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein- oder mehrfachquartäre Polysiloxanderivate der allgemeinen Formel (I) gelöst:

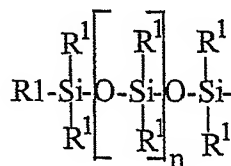


worin

S



oder



R^1 $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Fluoralkyl oder Aryl,

n 0 bis 1000,

Q^1 eine sekundäre Aminostruktur

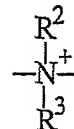


oder tertiäre Aminostruktur



5

oder quaternäre Ammoniumstruktur



10

R^2 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu dem Rest K darstellt,

15

R^3 ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder einer Struktur -A-E-, mit

20

A - $CH_2C(O)O$ -, - $CH_2CH_2C(O)O$ - oder - $CH_2CH_2CH_2C(O)O$ - und

E einer Polyalkylenoxeinheit der Struktur



25

q 1 bis 200,

r 0 bis 200,

30

R^4 H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, entspricht,

35

wobei, wenn eine Mehrzahl von Resten R^3 im Molekül vorliegt, diese gleich oder verschieden sein können, sowie

K ein zweiwertigen oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q² enthält, mit

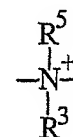
Q² sekundäre Aminostruktur



oder tertiäre Aminostruktur



oder quarternäre Ammoniumstruktur



R⁵ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, wobei die freie Valenz des zweiwertigen Restes R⁵ an Q¹ binden kann,

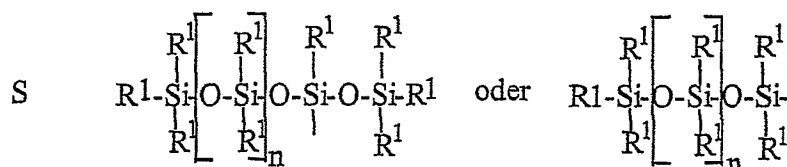
und wenn eine Mehrzahl von Resten K in den Polysiloxanen vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können,

bedeutet.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden Polysiloxanverbindungen der Formel (I') bereitgestellt:



besitzen, worin



R¹ C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n 0 bis 1000 bedeuten,

5

Q¹ eine sekundäre Aminostruktur

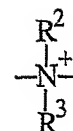


oder tertiäre Aminostruktur



10

oder quaternäre Ammoniumstruktur



15

R² ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

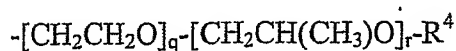
20

R³ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder einer Struktur -A-E-, mit

25

A -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O- oder -CH₂CH₂CH₂C(O)O- und

E einer Polyalkylenoxideinheit der Struktur



30

q 1 bis 200,

r 0 bis 200,

35

R⁴ H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, entspricht, sowie

5 K ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, -N-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q² enthält, mit

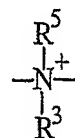
Q² sekundäre Aminostruktur



10 oder tertiäre Aminostruktur

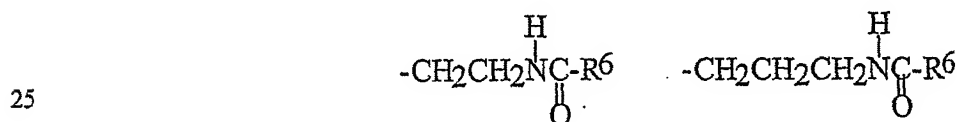


15 oder quarternäre Ammoniumstruktur



20 R⁵ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu Q¹ darstellt, oder

25 R² und R⁵ -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -CH₂CH₂OH,



30 R⁶ einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

bedeutet.

Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet, daß K verzweigt sein kann und somit mit zwei Bindungen an der Quaternierung von Q¹ über den zweiwertigen Rest R² beteiligt ist.

35

Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R² bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei R² dann eine

Einfachbindung zu K, speziell zu einer eine tertiäre Aminostruktur aufweisenden Struktur oder aber zur Quatstruktur Q^2 über R^5 ist.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R^1 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Fluoralkyl und Aryl, und die Reste n, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R^1 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Fluoralkyl und Aryl, und die Reste n, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R^1 C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Fluoralkyl und Phenyl, und die Reste n, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R^1 Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl, und die Reste n, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet K ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_3 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, $\text{---}\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{---}}}$, -C(O)-, -C(S)-

unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q^2 enthält, und die Reste n, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet n 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80, und die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet q 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50 und die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

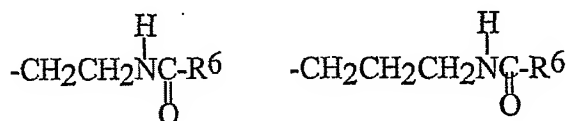
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet q 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10 und die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , n und r haben die obengenannte Bedeutung.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet r 0 bis 100 und bevorzugt 0 bis 50, und die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und n haben die obengenannte Bedeutung.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung, bedeutet r 0 bis 20, und besonders bevorzugt 0 bis 10, und die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und n haben die obengenannte Bedeutung.

- 10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R^2 und R^5 : CH_3 , $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

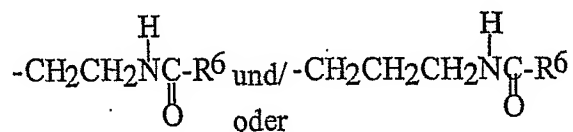


15

mit R^6 einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

- 20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R^3 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

25



worin R^6 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

30

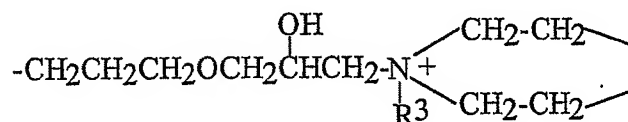
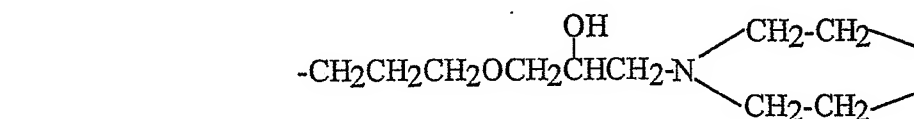
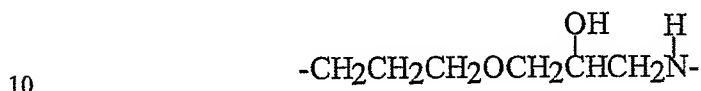
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung bedeutet R^4 ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu Q^1 enthält, und die Reste n, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , K, A, E, Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

35

In einer weitem bevorzugten Ausführungsform bedeutet R^4 C_1 - C_6 -Alkyl, $-CH_2CH=CH_2$, $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$, $-CH_2C\equiv CH$, $-C(O)CH_3$, $-C(O)CH_2CH_3$ und die Reste n , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , K , A , E , Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet K



und die Reste n , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , A , E , Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet R^6 unsubstituierte C_5 - C_{17} -Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ableiten, und die Reste n , R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , A , E , Q^1 , Q^2 , q und r haben die obengenannte Bedeutung.

30 Der Begriff " C_1 - C_{22} -Alkyl oder C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bzw. 1 bis 30 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3 Trimethylhexyl aufgeführt.

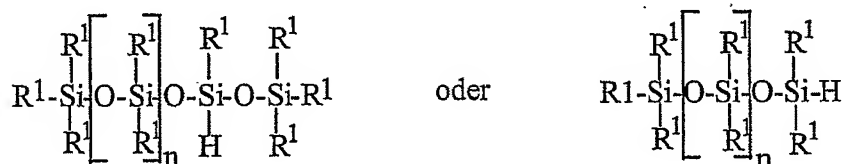
35

Der Begriff " C_1 - C_{22} -Fluoralkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die

geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perfluorethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Trifluorbutyl aufgeführt.

- 5 Der Begriff "Aryl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, Cl, CF₃ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl C₂-C₆-Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es gewesen ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (I') zur Verfügung zu stellen.

- Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind
15 monofunktionelle H-Siloxane der allgemeinen Strukturen



20

- worin R¹ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern diese Verbindungen nicht kommerziell erhältlich sind, können diese Siloxane, besonders längerkettige Derivate, nach bekannten Verfahren hergestellt werden
25 (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

- Die sauer katalysierte Äquilibrierung von trimethylsilylterminierten Siloxanen, beispielsweise Hexamethyldisiloxan (MM), mit dimethylsiloxyreichen Verbindungen, beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) in Gegenwart entsprechender
30 Mengen SiH haltiger, aber nicht SiH-endständiger Siloxane liefert Produkte, in denen die SiH-Funktion im Ketteninneren positioniert ist. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die pro Molekül über keine bzw. mehr als eine SiH-Funktion verfügen.

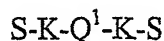
- 35 Die sauer katalysierte Äquilibrierung von α-SiH Verbindungen, von zum Beispiel Pentamethyldisiloxan (MM^H) mit dimethylsiloxyreichen Verbindungen, oder beispielsweise Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) liefert monofunktionelle Produkte mit terminaler SiH-Funktion. Das Pentamethyldisiloxan kann zum Beispiel durch

äquimolare Mengen Hexamethyldisiloxan (MM) und Tetramethyldisiloxan ($M^H M^H$) ersetzt werden. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die pro Molekül über keine bzw. zwei terminale SiH-Funktion verfügen.

- 5 Die Äquilibrierung von cyclischen Siloxanen, wie Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) mit Alkalitrimethylsilanolen, z.B. Kaliumtrimethylsilanolat, liefert Oligosiloxanolate, die mit Dimethylchlorsilan zu den entsprechenden monofunktionellen Verbindungen mit terminaler SiH-Funktion reagieren. Im Äquilibrierungsgleichgewicht werden zusätzlich Produkte gebildet, die
10 pro Molekül über keine bzw. zwei terminale Silanolatfunktionen verfügen. In der Konsequenz liegen ebenfalls Produkte vor, die über keine bzw. zwei terminale SiH-Funktion verfügen.

- Im Rahmen der Erfindung werden neben streng definierten monofunktionellen
15 Verbindungen auch Mischungen der vorstehend beschriebenen Art als monofunktionelle SiH-Verbindungen behandelt.

- Reaktive, alkylierende, monofunktionelle Siloxanverbindungen werden durch Hydrosilylierung von beispielsweise halogenierten Alkenen, speziell Allylchlorid und
20 Allylbromid, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, bevorzugt Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und epoxyfunktionellen Alkenen, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether, mit den vorstehend beschriebenen monofunktionellen SiH-Verbindungen synthetisiert. Die allgemeine Durchführung
25 von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155). Die sich anschließende Synthese sekundäre Aminofunktionen tragender Verbindungen des Typs ABA (ABA meint, das zwei Polysiloxaneinheiten über eine verbrückende Amin- bzw.
30 Ammoniumstruktur verbunden sind) der allgemeinen Struktur



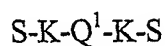
worin



K und S die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt durch Alkylierung von zwei primären Aminogruppen aufweisenden Aminen, beispielsweise

α,ω -Alkylendiaminen, bevorzugt Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, kurzkettige Ethylenoxid/Propylenoxideinheiten enthaltende di-primäre Amine, speziell Jeffamine® (Huntsman Corp.) der Typen Jeffamin EDR 148, Jeffamin ED 600, Jeffamin D 230, Jeffamin D 400, mit reaktiven, alkylierenden, im
 5 Sinne der Erfindung monofunktionellen Siloxanzwischenprodukten. Die Stöchiometrie der Reaktion zwischen dem di-primären Amin zu dem monofunktionelles Siloxan hat ein Verhältnis von 1 : 2.

Die Synthese tertiäre Aminofunktionen tragender Verbindungen des Typs ABA der
 10 allgemeinen Struktur



worin

15

Q^1



K und S die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt auf zwei Wegen. Einerseits ist es möglich, zunächst sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N-Methylallylamin oder
 20 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, durch Hydrosilylierung direkt an das monofunktionelle Si-H Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt, und zum Beispiel von B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124, beschrieben.

25 Diese gewonnenen sekundären Aminostrukturen können mit den reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in einem nachfolgenden Schritt in tertiäre Aminostrukturen tragende Polymere umgewandelt werden. Die Stöchiometrie dieser Reaktion hat ein Verhältnis von Aminosiloxan zu dem monofunktionellen Siloxan von etwa 1 : 1.

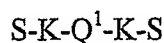
30

Alternativ zu der weiter oben ausgeführten schrittweisen Synthese können die tertiär aminofunktionalisierten Polymeren in einem Reaktionsschritt synthetisiert werden. Ausgangspunkt hierfür sind die behandelten reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenstufen, bevorzugt die Epoxiderivate, speziell die Allylglycid-
 35 etherspezies. Diese können durch Reaktion mit primären Aminen, beispielsweise Methylamin, in einem molaren Verhältnis von vorzugsweise 2 : 1 in tertiäre Amine überführt werden.

Es können auch difunktionelle sekundäre Amine, zum Beispiel Piperazin, für die Reaktion verwendet werden. Hierbei beträgt das molare Verhältnis von sekundärer Aminogruppe zu der alkylierenden Gruppe, bevorzugt zu einer Epoxygruppe, vorzugsweise 1 : 1. Im Ergebnis einer derartigen Reaktionsführung werden Produkte erhalten, bei denen sich zwei tertiäre Aminogruppen zwischen den beiden Siloxanblöcken befinden.

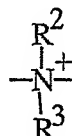
Die Synthese von ein - oder mehrfachquarternärer Polsiloxanen des Typs ABA der allgemeinen Struktur

10



worin

Q^1



15

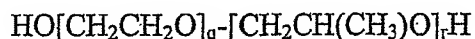
bedeutet, erfolgt ausgehend von tertiären Aminofunktionen enthaltenden Siloxanderivaten auf verschiedenen Wegen. Es ist einerseits bevorzugt, die oben beschriebenen reaktiven, monofunktionellen Siloxanderivate, bevorzugt die epoxyfunktionellen Derivate, mit sekundären Aminen, beispielsweise Dimethylamin oder Morpholin, in tertiäre Amine zu überführen, welche dann in einem nachfolgenden Schritt mit einem zweiten Mol reaktiver, monofunktioneller Siloxanverbindung zu den quarternären Produkten reagieren. Für beide Reaktionsschritte sind molare Verhältnisse von 1: 1 bevorzugt.

Die Verwendung sekundär-tertiärer Diamine eröffnet die Möglichkeit, regioselektiv Kombinationen von tertiären Aminen und quaternären Strukturen zu erzeugen. Die Alkylierung von Aminen des Typs N-Methylpiperazin mit bevorzugt einem Mol epoxyfunktionellem Siloxan liefert di-tertiäre Aminosiloxane, die von einem zweiten Mol reaktiver, monofunktioneller Siloxankomponente, beispielsweise einem Halogencarbonsäureesterderivat, am methylierten Stickstoffatom quaterniert werden. Ein Überschuß an der reaktiven, monofunktionellen Siloxankomponente bzw. der Zuführung eines weiteren Alkylierungsagens führt zu einer beginnenden Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms.

Die durch Alkylierung von sekundären Aminen, beispielsweise Dimethylamin, oder sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, mit bevorzugt einem Mol epoxyfunktionellem Siloxan zugänglichen tertiären bzw. di-tertiären Aminosiloxane können in einer bevorzugten Ausführungsform mit difunktionellen

Alkylierungsagenzien im molaren Verhältnis 2 : 1 umgesetzt werden. Im Ergebnis einer solchen Reaktion werden zwei quarternäre Ammoniumgruppen oder zwei quarternäre Ammoniumgruppen in Nachbarschaft zu jeweils einer tertiären Aminogruppe über einen einkettigen Spacer miteinander verbunden. Geeignete Alkylierungsmittel für diesen Zweck sind Dihalogenalkane, Diepoxyverbindungen in Gegenwart von Säuren, α,ω -Dihalogenoligoalkylenoxide oder Dihalogen-carbonsäureester von Alkylenoxiden.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien für α,ω -Dihalogenalkylenoxide und Dihalogen-carbonsäureester sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



worin q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt 400, 600 und 800, sowie Dipropylenglycol. α,ω -Dihalogenalkylenoxide können in an sich bekannter Weise z.B. durch Halogenierung mit Thionylchlorid erzeugt werden.

Die Veresterung erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C_2 - C_4 -Halogen-carbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden.

Die vorstehend beschriebenen, bevorzugt auf Piperazin beruhenden, Derivate mit zwei tertiären Aminogruppen zwischen den beiden Siloxanblöcken können ebenfalls in quarternäre Ammoniumsalze überführt werden. Über das molare Verhältnis der beiden tertiären Aminogruppen, die zwischen den zwei Siloxanblöcken eingebunden sind, zu den Alkylierungsagenzien wird der Quaternierungsgrad gesteuert. Es wird bevorzugt, bei äquimolarer Arbeitsweise Produkte zu synthetisieren, in denen alle tertiären Amine in quarternäre Ammoniumfunktionen überführt werden. Andererseits kann es von Vorteil sein, durch einen gezielten Unterschuß an Alkylierungsagenz einen Teil der tertiären Aminofunktionen zu erhalten.

Vorteilhafte Alkylierungsagenzien sind beispielsweise Epoxydrivate in Gegenwart von Säuren, Alkylhalogenide oder Halogen-carbonsäureester, bevorzugt Halogen-carbonsäureester der Alkylenoxide.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien für diese Alkylierungsmittel sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



worin q, r und R⁴ die oben angegebene Bedeutung aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von
10 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt 400, 600 und 800, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung dieser Ether und Ester erfolgt in bekannter Weise durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259; US
15 5625024) oder Carbonsäuren (E.Sung, W. Umbach, H. Baumann, Fette Seifen Anstrichmittel 73, 88 [1971]).

Die nachfolgende Synthese der Halogencarbonsäureester erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB
20 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂-C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Die selektive Synthese hydroxyfunktioneller Halogencarbonsäureester, in denen R⁴ Wasserstoff entspricht, gelingt durch Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Halogencarbonsäuren unter sauren Bedingungen.

25 Mit der Einführung von mehr als einer tertiären Aminofunktion zwischen den Siloxanblöcken, z.B. durch Piperazinstrukturen, ergibt sich in der Folge die Möglichkeit, die Hydrophilie und das Aufziehverhalten auf Oberflächen in erweiterten Grenzen durch das Verhältnis des tertiärenamins zu der quaternären
30 Struktur einzustellen. Es liegt im Rahmen der Erfindung, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylierungsagenzien unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer
35 Siloxankomponenten einzustellen.

Als Anionen kommen bevorzugt die während der Quaternierung gebildeten Halogenidionen, speziell Chloridionen, in Betracht. Durch Ionenaustauschreaktionen

können auch andere Anionen verwendet werden. Beispielfhaft seien organische Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate aufgeführt.

- 5 Die Alkylierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind zum Beispiel Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol; Glycole aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie
10 Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethylhexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich im Wesentlichen nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur. Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

- 15 Die erfindungsgemäßen Produkte, welche in sich die weichmachenden Eigenschaften von Siloxanstrukturen und die Tendenz von Aminostrukturen bzw. quarternären Ammoniumgruppen zur Adsorption an negativ geladenen Festkörperoberflächen vereinen, können mit Erfolg eingesetzt werden in kosmetischen Formulierungen für
20 die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Waschen, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogen Detergenzienformulierungen, als
25 Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche.

Aminoderivate können hierbei in Abhängigkeit vom pH-Wert in Form der Amine oder Aminsalze eingesetzt werden.

- 30 Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen,
35 zum Beispiel nach maschinellen Waschen, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogen Detergenzienformulierungen, als

Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

- 5 Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen als waschbeständige hydrophile Weichmacher für die textile Erstausrüstung.

- 10 Ferner betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die mindestens eine der Polysiloxanverbindungen zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff enthält.

- Im folgenden sind einige typische Beispiele für derartige Zusammensetzungen gegeben, in denen die Polysiloxanverbindungen der Erfindung vorteilhaft verwendet
15 werden können.

- Typische Hilfsstoffe in derartigen Zusammensetzungen sind z.B. diejenigen Stoffe , die in A. Domsch: Die kosmetischen Präparate Bd. I u. II 4. Aufl. Verl. für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG , Augsburg sowie International Cosmetic Ingredient
20 Dictionary and Handbook 7th Ed. 1997 by J.A. Wenniger, G.N. McEwen Vol. 1-4 by The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC bzw. unter <http://www.cosmetic-world.com/inci/Incialf.htm> beschrieben sind.

Anionisches Shampoo

- 25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Anionisches Shampoo enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl-ethersulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-ethersulfat, TEA-laurylsulfat, TEA-lauryl-
30 ethersulfat, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Sulfosuccinate, N-Acyltauride, Sulfat-glyceride, Sulfatierte Alkanolamide, Carboxylatsalze, N-acyl-Aminosäuresalze, Silicone, etc.

	Komponente	%
	Ammoniumlaurylsulfat	10.00 - 30.00
	Ammoniumlauryl-ethersulfat	5.00 - 20.00
5	Cocamidopropyl Betaine	0.00 - 15.00
	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol (Dimethylsiloxanglykopolcopolymer)	0.00 - 5.00
	Cyclopentasiloxane	0.00 - 5.00
10	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Polyquaternium-10	0.00 - 2.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
15	Natriumchlorid	q.s.

Nichtionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Nichtionische Shampoos enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Monoalkanamide, Monoethanamide, Monoisopropanolamide, Polyhydroxyderivative, Sucrosemonolaurat, Polyglycerinether, Aminoxide, Polyethoxylierte Derivative, Sorbitanderivative, Silicone, etc.

25	Komponente	%
	Lauramid DEA	10.00 - 30.00
	Lauramid-Oxid	5.00 - 20.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol	0.00 - 5.00
30	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Natriumchlorid

q.s.

Amphoteres Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser
 5 Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese
 beschränkt zu sein:

10 N-Alkyl-iminodipropionate, N-Alkyl-iminopropionate, Aminosäuren,
 Aminosäurederivative, Amidobetaine, Imidazoliniumderivative,
 Sulfobetaine, Sultaine, Betaine, Silicone etc.

	Komponente	%
	PEG-80-sorbitanlaurat	10.00 - 30.00
	Lauroamphoglycinat	0.00 - 10.00
15	Cocamidopropyl-Hydroxysultain	0.00 - 15.00
	PEG-150-distearat	0.00 - 5.00
	Laurylether-13-carboxylat	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
20	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

Kationisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen
 25 dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu
 sein:

Bis-Quartäre Ammoniumverbindungen, Bis-(trialkylammoniumacetyl)diamine,
 Amidoamine, Ammonioalkylester, Silicone etc.

30	Komponente	%
	Laurylether-13-carboxylat	10.00 - 30.00
	Isopropylmyristat	5.00 - 20.00
	Cocamidopropyl-Betaine	0.00 - 15.00

	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid MEA	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
5	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

Festiger

- 10 Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, 15 Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone etc.

20	Komponente	%
	Ceteareth-20	0.10 - 10.00
	Steareth-20	0.10 - 10.00
	Stearyl-Alkohol	0.10 - 10.00
	Stearamidopropyl-Dimethylamin	0.00 - 10.00
25	Dicetyldimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclopentasiloxan	0.00 - 5.00
	Dimethicone	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
30	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

"Clear Rinse -Off"-Festiger

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 5 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel,
- 10 Verdickungsmittel, Silicone etc.

Komponente	%
Glycerin	0.10 - 10.00
Cetrimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
15 Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
Hydroxyethylcellulose	0.00 - 5.00
Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
Duftstoffe	0.00 - 5.00
Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

20

Schaumfestiger für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 25 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,
- 30 Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Nonoxynol-15	0.00 - 2.00
	Nonoxynol-20	0.00 - 2.00
5	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Aereosoltreibmittel	0.00 - 20.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
10	<u>Pumpspray (Festiger) für Haare</u>	
	Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:	
	Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,	
15	Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,	
20	Isoparaffinlösungsmittel, etc.	

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
25	Ethanol	0.00 - 80.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

30 Festigerspray für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

10	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Aereosoltreibmittel	0.00 - 50.00
15	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Gelfestiger für Haare

20 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Verdickungsmittel, Cellulosederivative, Acrylsäurederivative, Fixativ-Polymere, Konditionierungskemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

30	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00

Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
Zitronensäure	0.00 - 2.00
Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

5 Styling Gel für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Fixativ-Polymere, Lacke, Acrylsäurederivative, Cellulosederivative, Vinyl derivative,
 10 Konditionierungschemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin , Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

15

Komponente	%
Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
Fixative	0.10-10.00
Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
20 Duftstoffe	0.00 - 5.00
Zitronensäure	0.00 - 2.00
Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Styling Spray für Haare

- 25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Fixativ-Polymere, Lacke, Vinyl derivative, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole,
 30 Glykole, Glykolester, Glycerin , Glycerin-Ester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineral öl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,

Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte
Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
5	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Fixative	0.10 - 10.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Aerosoltreibmittel	0.00 - 50.00
10	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Pumpspray (Styling) für Haare

- 15 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Vinyl derivative, Fixativ-Polymere, Lacke, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohol,
20 Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte
25 Aerosoltreibmittel, Dimethylether, komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
30	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00

Entionisiertes Wasser

q.s. 100%

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Festigung, Glanz, Fixierung (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretenion, Schutz
5 vor Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser u.s.w.), Wiederformbarkeit, Antistatischen Eigenschaften, Färbbarkeit etc.

Beispiele

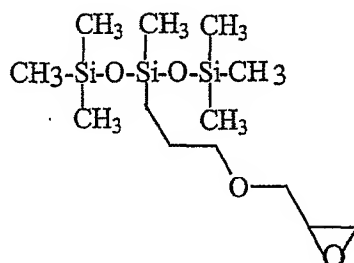
Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken

5

Beispiel 1

1a) 33,7 g (0,1 mol) eines Epoxysiloxans der Formel

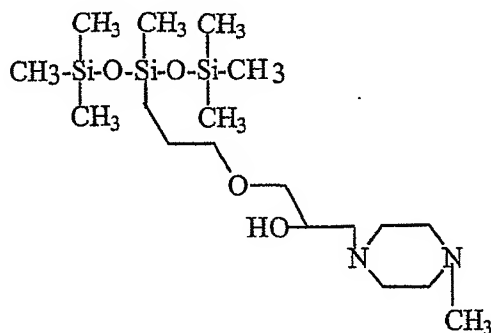
10



15

und 10,1g (0,1 mol) N-Methylpiperazin wurden in 40 ml i-Propanol gelöst und 7 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das Lösemittel destillierte man nach dem Reaktionsende im Wasserstrahl- und anschließend im Ölpumpenvakuum ab. Es wurden 39 g einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit der Struktur

20



25

erhalten. Gemäß einer gaschromatographischen Analyse wurde das Epoxid quantitativ in das Piperazinderivat überführt.

30

1b) 497 g (8,87 mol) CH₃CCH₂OH wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurden innerhalb 1 Stunde 955 g (8,45 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 60 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Der Ansatz färbte sich schwarz. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 1 Stunde auf 130 °C erhitzt. Eine fraktionierte Destillation ergab als Hauptlauf 891g eines leicht gelblichen

35

Öls der Struktur $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{Cl}$ mit einem Siedepunkt von 179-181 °C. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters betrug 99%.

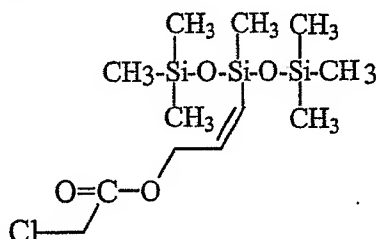
^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \quad \underline{\text{CH}}$	40,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \quad \underline{\text{CH}}$	166,5
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \quad \underline{\text{CH}}$	53,1
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \quad \underline{\text{CH}}$	76,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \quad \underline{\text{CH}}$	75,6

5

1c) 26,5 g (0,2 mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 1b und 44 mg einer 3,43 % Pt enthaltenden Lamoreaux-Katalysatorlösung gemäß US 3 220 972 wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff vorgelegt. Innerhalb 30 Minuten wurden 48,8 g (0,22 mol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan ($\text{M}_2\text{D}^{\text{H}}$) zugetropft und die Temperatur auf 60 °C erhöht. Im Anschluß wurde der Ansatz 4 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren aller bis 120 °C und bei 2hPa siedenden Bestandteile wurden 64,5 g einer gelblichen Flüssigkeit erhalten. Gemäß einer gaschromatographischen Analyse enthielt das Produkt zu 85 % das Zielprodukt

15



20 und 15 % des Heptamethyltrisiloxanylesters der Chloressigsäure.

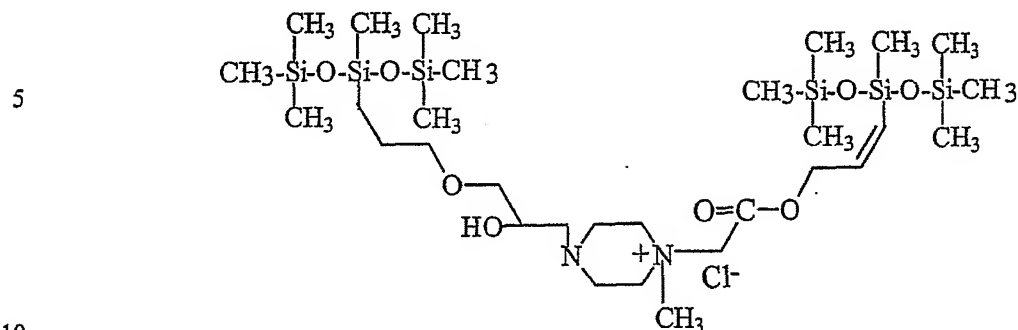
^{13}C -NMR des Si-C verknüpften Zielproduktes

Substruktur	shift (ppm)
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	40,3
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	166,7
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	67,8
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	144,4
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	126,6

1d) 21,8 g (0,05 mol) des siloxanylmodifizierten Piperazinderivates gemäß Beispiel 1a) und 17,7 g (0,05 mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß Beispiel 1c) wurden unter Stickstoff in 50 ml Methylpropylketon aufgenommen und 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 100 °C

25

und bei 4 hPa siedenden Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 35,7 g einer zähen, braunen Masse der Struktur



erhalten.

^{13}C -NMR des Si-C verknüpften Zielproduktes

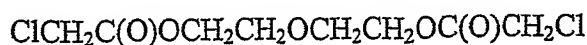
Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	65,7
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	51,2
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	46,4
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	60,3
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	52,8
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	61,0
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	169,0
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	66,5
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	144,1
$-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}$	126,0

Beispiel 2

15

2a) 238 g (2,24 mol) Diethylenglycol wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren tropfte man innerhalb einer Stunde 558 g (4,93 mol) Chloressigsäurechlorid zu. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 82 °C an und eine starke HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Man erhielt 566g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung

20



25

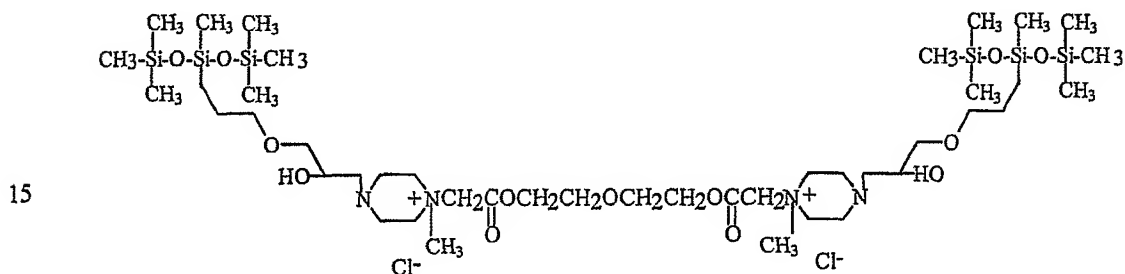
Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters betrug 99,2 %.

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
ClCH ₂ -	40,7
ClCH ₂ -C(O)-	167,1
ClCH ₂ -C(O)-OCH ₂ -	65,2
ClCH ₂ -C(O)-OCH ₂ CH ₂ -	68,6

2b) 21,8 g (0,05 mol) der siloxanylmodifizierten Piperazinverbindung gemäß Beispiel 1a) und 6,46 g (0,025 mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß Beispiel 2a) wurden unter Stickstoff in 100 ml i-Propanol gelöst und 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle Bestandteile die bis 70 °C und bei 20 hPa siedeten entfernt. Man erhielt 26,1 g einer harten, amorphen, gelb-braunen Masse der Formel

10



(Die Verbindung entspricht folgender Definition des Anspruchs:

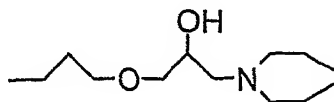
20

R¹ = Methyl

n = 0

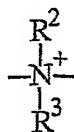
K (linksseitig) =

25



Q1=

30

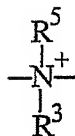


Mit R₃ = Methyl und R₂ = Bindung an K

K (rechtsseitig) =

$Q2 < K'$

5 Mit Q2 =

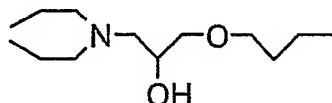


10 Mit R3 = Methyl

Und R5 = $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$

K' =

15



^{13}C -NMR

Substruktur

shift (ppm)

$-\underline{\text{CH}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$

66,0

$-\text{CH}(\text{OH})-\underline{\text{CH}}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$

52,5

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$

45,6

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$

60,4

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-underline{\text{CH}}_2-\text{C}(\text{O})-$

61,3

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})-$

169,2/169,8

$\underline{\text{CH}}_3-\text{N}^+$

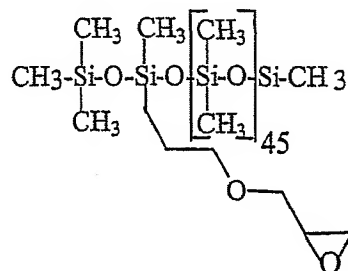
52,9

20

Beispiel 3

110 g (0,03 mol) eines epoxymodifizierten Siloxans der statistischen Zusammensetzung

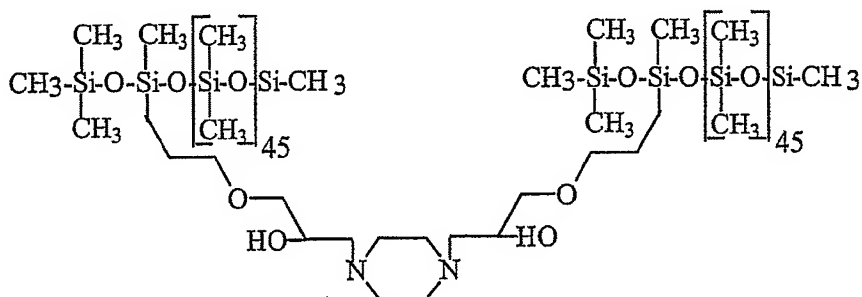
25



und 1,3 g (0,015 mol) Piperazin wurden in 120 ml i-Propanol aufgenommen und 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 100 °C und bei 4 hPa flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurden 109,7 g eines hellgelben Öls der Struktur

5

10



erhalten.

15

^{13}C -NMR

Substruktur

shift (ppm)

-CH(OH)CH₂NCH₂

66,0

-CH(OH)CH₂NCH₂

60,5

-CH(OH)CH₂NCH₂

53,2

Beispiel 4

20

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur[®], bentonithaltigem Dash 2 in 1[®] sowie des in Beispiel 2 beschriebenen Aminosiloxans

25

unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,40	13,55	13,29
Wassermenge (ml)	669	679	665
Detergenz	0,66g Ariel Futur [®]	0,68g Ariel Futur [®]	0,64g Dash 2 in 1 [®]
Siloxan Bsp. 2	0,2 g	-	-
Note Ø	1,5	2,8	1,7

Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Aminosiloxan gemäß Beispiel 2 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten
5 gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.
10

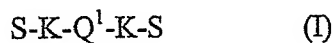
Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,5. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,8 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,7 bewertet.

15

Patentansprüche

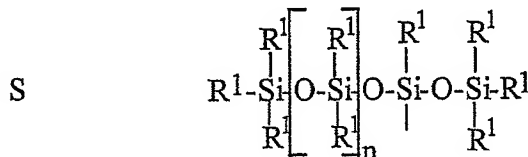
1. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (I),

5



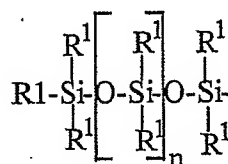
worin

10



oder

15



R^1 C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Fluoralkyl oder Aryl,

20

n 0 bis 1000,

Q^1 eine sekundäre Aminostruktur

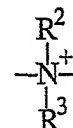


25

oder tertiäre Aminostruktur



oder quarternäre Ammoniumstruktur



30

R^2 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu dem Rest K darstellt,

35

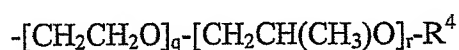
R^3 ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder einer Struktur -A-E-, mit

5

A $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ und

E einer Polyalkylenoxideinheit der Struktur

10



q 1 bis 200,

r 0 bis 200,

15

R^4 H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, entspricht,

20

wobei, wenn eine Mehrzahl von Resten R^3 im Molekül vorliegt, diese gleich oder verschieden sein können, sowie

25

K ein zweiwertigen oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_2 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, $-\text{NR}^1$ -, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einheit Q^2 enthält, mit

30

Q^2 sekundäre Aminostruktur

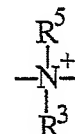


oder tertiäre Aminostruktur



35

oder quarternäre Ammoniumstruktur



R^5 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, wobei die freie Valenz des zweiwertigen Restes R^5 an Q^1 binden kann,

und wenn eine Mehrzahl von Resten K in den Polysiloxanen vorliegt, diese gleich oder verschieden voneinander sein können,

bedeutet.

2. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80 ist.

15

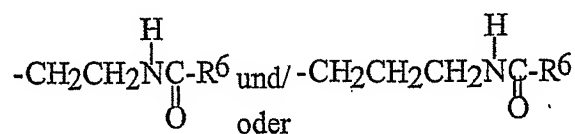
3. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß q 1 bis 50 ist.

4. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß r 0 bis 100 und bevorzugt 0 bis 50 ist.

20

5. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 und R^5 - CH_3 , - CH_2CH_3 , -(CH_2) $_2$ CH $_3$, -(CH_2) $_3$ CH $_3$, -(CH_2) $_5$ CH $_3$, - CH_2CH_2OH ,

25

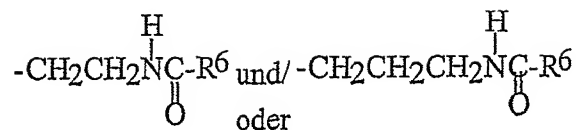


30

sind, worin R^6 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

6. Ein- oder mehrfachquarternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 - CH_3 , - CH_2CH_3 , -(CH_2) $_2$ CH $_3$, -(CH_2) $_3$ CH $_3$, -(CH_2) $_5$ CH $_3$, - CH_2CH_2OH ,

35

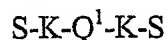


5

ist, worin R^6 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann.

- 10 7. Ein- oder mehrfachquaternäre Polysiloxane gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass K einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^1$,
 15 $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann und/oder eine Einheit Q^2 enthält.

8. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquaternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur
 20 Herstellung quaternäre Ammoniumgruppen enthaltender Verbindungen der allgemeinen Struktur



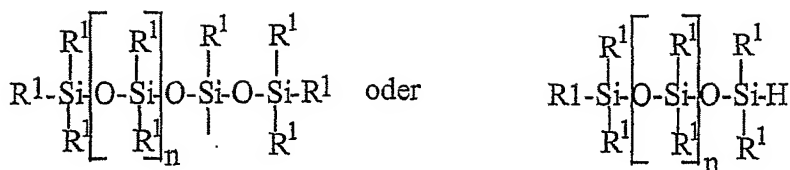
25

worin



30

ist, tertiäre Aminofunktionen enthaltende, monofunktionelle Siloxanderivate mit reaktiven, monofunktionellen Siloxanderivaten alkyliert werden, die durch Hydrosilylierung von beispielsweise halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, und epoxy-funktionellen Alkenen, mit
 35 monofunktionellen SiH-Verbindungen der allgemeinen Strukturen



5

synthetisiert werden, worin das molare Verhältnis der tertiären Aminofunktionen zu den reaktiven, alkylierenden Gruppen zweckmäßig 100 : 1 bis 1 : 1 ist.

10

9. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet werden.

15

10. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigten Halogencarbonsäureestern bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet werden.

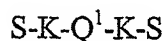
20

11. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als epoxy-funktionellen Alkenen bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet werden.

25

12. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanengemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertiäre Aminofunktionen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur

30



worin

35

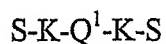
$$\text{Q}^1$$


ist, und K und S die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 haben, sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, durch Hydrosilylierung

direkt an das monofunktionelle Si-H-Siloxan gebunden werden und nachfolgend mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertiäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, worin die Stöchiometrie des sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig 1 : 1 beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, bevorzugt N-Methylallylamin oder $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ verwendet werden.

14. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertiäre Aminofunktionen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur



20 worin



ist und K und S die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben, di-sekundäre Amine, bevorzugt Piperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertiäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des di-sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 2 beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von äquimolare Mengen an tertiären Aminofunktionen und quarternären Ammoniumgruppen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Struktur

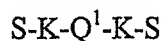


sekundär-tertiäre Diamine, bevorzugt N-Methylpiperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten,

bevorzugt Epoxyderivaten, in di-tertiäre Aminosiloxanstrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des sekundär-tertiären Diamins zu dem monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 1 beträgt, und nachfolgend die di-tertiären Aminosiloxanstrukturen mit einem Mol einer monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanverbindung zu den tertiäre Aminogruppen und quarternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Siloxanderivaten umgesetzt werden.

- 10 16. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrfachquarternären Polysiloxanen gemäß irgend einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung tertiäre Aminofunktionen und quarternäre Ammoniumgruppen tragender Verbindungen der allgemeinen Struktur

15

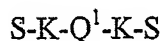


di-sekundäre Amine, bevorzugt Piperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten in tertiäre Aminostrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, worin die Stöchiometrie des di-sekundären Amins zu dem reaktiven, alkylierenden Siloxan 1 : 2 beträgt und nachfolgend eine Alkylierung, mit Epoxiden in Gegenwart von Säuren, Alkylhalogeniden oder Halogencarbonsäureestern, bevorzugt mit Halogencarbonsäureestern der Alkylenoxide, erfolgt, worin das molare Verhältnis der tertiären Aminogruppen zu den Alkylierungsagenzien zweckmäßig 100 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

25

17. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxanderivaten gemäß irgend einem der Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von quarternäre Ammoniumgruppen und tertiären Aminofunktionen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Struktur

30

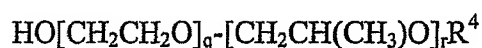


sekundäre Amine, bevorzugt Dimethylamin, oder sekundär-tertiäre Diamine, bevorzugt N-Methylpiperazin, mit monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, bevorzugt Epoxyderivaten, in tertiäre oder di-tertiäre Aminosiloxanstrukturen tragende Verbindungen umgewandelt werden, wobei die Stöchiometrie des sekundären Amins oder

35

des sekundär-tertiären Diamins zu dem monofunktionellen, reaktiven, alkylierenden Siloxan zweckmäßig etwa 1 : 1 beträgt, und nachfolgend die gebildeten tertiären bzw. di-tertiären Aminosiloxanstrukturen mit einem difunktionellen Alkylierungsagens bevorzugt im molaren Verhältnis 2 : 1 zu quarternären Ammoniumgruppen oder quarternären Ammoniumgruppen und gleichzeitig tertiäre Aminostrukturen enthaltenden Siloxanderivaten umgesetzt werden.

18. Verfahren zur Herstellung von Siloxanderivaten vom gemäß irgend einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



- 15 worin q, r und R⁴ die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000g/mol, und Dipropylenglycol verwendet werden.

19. Verfahren zur Herstellung von Siloxanderivaten gemäß einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden bevorzugt solche aus der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 400, 600 und 800 g/mol verwendet werden.

20. Verwendung von ein- oder mehrfach quarternären Polysiloxanen, in denen zwei Siloxaneinheiten über Amino- oder Ammoniumeinheiten miteinander verbunden sind, gemäß Ansprüchen 1 bis 7 oder die nach einem der Ansprüche 8 bis 19 erhältlich sind, in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen Wäschen, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nicht-ionogen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur

Textilwäsche, wobei Aminogruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert in Form der Amine oder Aminsalze eingesetzt werden.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G A61K D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 (1988-09-21) claims 1-9	1
X	EP 0 924 237 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23 June 1999 (1999-06-23) sentences 1-6 page 9, line 20 - line 51	1
P,X	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31 August 2000 (2000-08-31) claims 1,3 page 5, paragraph 2 -page 8, paragraph 1	1
A	EP 0 906 930 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7 April 1999 (1999-04-07) claims 1-6	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2001

Date of mailing of the international search report

02/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0282720	A	21-09-1988	DE 3705121 A1	01-09-1988
			DE 3884427 D1	04-11-1993
			EP 0282720 A2	21-09-1988
			ES 2059409 T3	16-11-1994
			US 4833225 A	23-05-1989
EP 0924237	A	23-06-1999	DE 19754038 A1	10-06-1999
			DE 59800150 D1	15-06-2000
			EP 0924237 A1	23-06-1999
			US 5998650 A	07-12-1999
WO 0050491	A	31-08-2000	US 6197876 B1	06-03-2001
			AU 2882200 A	14-09-2000
			WO 0050491 A1	31-08-2000
EP 0906930	A	07-04-1999	DE 19743722 A1	08-04-1999
			EP 0906930 A1	07-04-1999
			US 5969077 A	19-10-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G A61K D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) Ansprüche 1-9	1
X	EP 0 924 237 A (WACKER CHEMIE GMBH) 23. Juni 1999 (1999-06-23) Sätze 1-6 Seite 9, Zeile 20 - Zeile 51	1
P, X	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche 1,3 Seite 5, Absatz 2 -Seite 8, Absatz 1	1
A	EP 0 906 930 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7. April 1999 (1999-04-07) Ansprüche 1-6	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/01/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0282720	A	21-09-1988	DE	3705121 A1	01-09-1988
			DE	3884427 D1	04-11-1993
			EP	0282720 A2	21-09-1988
			ES	2059409 T3	16-11-1994
			US	4833225 A	23-05-1989
EP 0924237	A	23-06-1999	DE	19754038 A1	10-06-1999
			DE	59800150 D1	15-06-2000
			EP	0924237 A1	23-06-1999
			US	5998650 A	07-12-1999
WO 0050491	A	31-08-2000	US	6197876 B1	06-03-2001
			AU	2882200 A	14-09-2000
			WO	0050491 A1	31-08-2000
EP 0906930	A	07-04-1999	DE	19743722 A1	08-04-1999
			EP	0906930 A1	07-04-1999
			US	5969077 A	19-10-1999